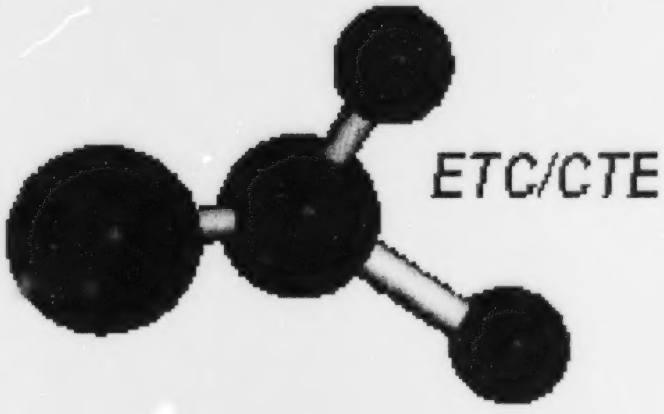
Determination of Level of Quantification for Measuring HCB and PCDD/PCDF in Soil



DRAFT

Analysis & Air Quality Division
Environmental Technology Centre
February 2000

Environment Canada Environnement Canada

Summary

Environment Canada has included hexachlorobenzene (HCB) and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/PCDF) in the list of Track 1 substances - toxic substances that are persistent, bioaccumulative and anthropogenic. Virtual elimination from the environment of the Track 1 substances is the main objective of the Toxic Substance Management Policy.

The LoQ prescribed in this report will be the benchmark for achieving virtual elimination for releases to soil. The LoQ is defined as the lowest concentration of target compounds that can be quantified confidently. It is determined by assessing the variability (standard deviation) of replicate measurements of analytes at a concentration near the detection limit.

Three typical soils with unique physical and chemical properties were selected for the study. Each soil was fortified with known quantities of PCDD/PCDF and HCB. A 5-g sample was used for each of the 10 replicate analyses. The concentration of HCB and PCDD/PCDF in each sample represents a level between 5 and 10 times the detection limit. Analytical results suggest that the **estimated LoQ for HCB and PCDD/PCDF in soils is 2 ng/g (or 10 ng/sample) and 9 pg/g (or 45 pg/sample) respectively**.

Abbreviations

Abbreviation	*Meaning*
σ	Standard Deviation of a population
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CEPA	Canadian Environmental Protection Act
DL	Detection Limit
ETC	Environmental Technology Centre
GC-HRMS	Gas Chromatography – High-Resolution Mass Spectrometry
GC-MS	Gas Chromatography – Mass Spectrometry
HCB	hexachlorobenzene
I-TEF	International Toxicity Equivalency Factor
LoD	Level of Detection
LoQ	Level of Quantification
ng/g	nanogram/gram dry weight at reference conditions(nano = 10^{-9})
PCDD/PCDF	polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans
pg/g	picogram/gram dry weight at reference conditions (pico = 10^{-12})
RSD	Relative Standard Deviation
s	Standard Deviation of a sample
SD	Standard Deviation
SDL	Sample Detection Limit
TEQ	Toxicity Equivalent
TSMP	Toxic Substance Management Policy

Introduction

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/PCDF or dioxins) have been entering the environment from several major sources[1]: as a by-product in commercial chemicals, incineration, pulp and paper mills that use chlorine bleaching, and accidental fires and spills involving polychlorinated biphenyls. Chlorinated phenols (CP) used widely as herbicide, insecticide and wood preservatives contains significant amounts of PCDD and PCDF as impurities of the products. Although the use of CP as wood preservatives have been reduced dramatically in recent years, many CP treated utility poles and railroad ties are still in service today. Dioxins continue to be leached into soil from treated wood that is either in service or landfilled as waste. A dioxin inventory report[2] produced by Environment Canada suggests that dioxins are currently being released into Canadian soil at 173 g/yr TEQ from in-service utility poles and railroad ties, and 89 g/yr TEQ from landfilled treated wood.

Before 1972, hexachlorobenzene (HCB) had been produced and used mainly as a fungicide in Canada. Since then, it has only been released into the Canadian environment in small quantities as a solvent, a by-product from the manufacture and use of chlorinated solvents and pesticides, and source emissions from incinerators and other industrial processes. The Environment Canada's inventory report[2] estimates that about 4.6 kg of HCB could be released into Canadian soil every year from the treated wood in service and in landfill.

Environment Canada has declared PCDD/PCDF and HCB as toxic substances under the Canadian Environmental Protection Act (CEPA). A substance is defined as toxic if it affects the environment and/or may constitute a danger to human life or health.

The Toxic Substance Management Policy (TSMP), published in June 1995, provides a framework for making science-based decisions on the effective management of toxic substances. The key management objectives are:

a) Virtual elimination from the environment of the Track 1 substances - toxic substances that result predominantly from human activities and that are persistent and bioaccumulative.

b) Management of Track 2 substances - through their entire life cycles, to prevent or minimize their release into the environment.

Assessment reports[3, 4] published by Environment Canada concluded that PCDD/PCDF and HCB meet all the criteria of Track 1 substances and therefore are destined for virtual elimination.

The Level of Quantification (LoQ) is defined as the lowest concentration that can be accurately measured using sensitive but routine sampling and analytical methods (CEPA section 65.1). Any measurement below the LoQ may not be reliably quantifiable. LoQ should therefore be used as a baseline to assist in establishing a virtual elimination target.

The guideline recommended by the American Chemical Society's Committee on Environmental Improvement [5] was adopted for the determination of LoQ. This guideline has also been adopted by the American Society for Testing and Materials [6]. The calculation for LoQ is:

$$\mathbf{LoQ = 10\sigma}$$

where σ is estimated as *s*, the standard deviation (SD) of replicate measurements of an analyte at a concentration near the detection limit (DL). For a measurement at the LoQ, the uncertainty is ±30% ($10\sigma \pm 3\sigma$) at the 99% confidence level. The 10σ is to ensure that a measurement greater than this value will certainly be greater than 3σ, the level of detection (LoD). A region between 3σ and 10σ represents an area of less-certain quantification and a level above 10σ is in the region of quantification.

This report summarizes the study design and experiments for the determination of LoQ for PCDD/PCDF and HCB in selected soils. Throughout the report, LoQ for dioxins are expressed as 2,3,7,8-TCDD toxicity equivalents (TEQ).

Study Design

Soil Reference Materials

A total of eight types of reference soils representing a wide range of soil horizons, and chemical and physical properties were obtained from Agriculture and Agri-Food Canada. [7] Three soils with unique characteristic that are free from most of the target compounds were selected for the study. Soil A has a relatively high level of organic carbon (5.3%) and sand (85%). Soil B contains 53% clay while Soil C contains 58% sand. Properties of these reference soils are summarized in below:

	Soil A	Soil B	Soil C
Organic carbon, %	5.32	0.21	0.15
Nitrogen, %	0.17	0.02	0.01
Sand, %	84.9	1.7	57.9
Clay, %	2.5	52.8	12.4
Surface area, m^2/g	19	117	19
Electrical conductivity, ms/cm	0.05-0.16	0.06-0.35	0.13-0.48
Loss on ignition, %	11.6	2.27	0.49
Water retention (1500 kpa), %	9.7	20.8	5.0

Soil Preparation

One hundred and twenty grams of each of the three selected soils were weighed out into a 1-L beaker. A solution containing known quantity of the seventeen 2,3,7,8-substituted PCDD/PCDF congeners and HCB as described in **Table 1** was mixed with approximately 25 mL of hexane in a beaker. The solution was added to the pre-weighed soil followed by three 5-mL hexane rinses of the beaker. The soil and solvent were well mixed using a glass stirring rod and the beaker was loosely covered with aluminum foil. The soil/solvent was stirred two to three times daily over three days while the solvent was allowed to evaporate. Each soil was then transferred into a 120-mL amber jar and shaken for several minutes. The jars were left loosely capped until the solvent was completely evaporated. The fortified soils were again homogenized by shaking for several minutes.

Extraction, Cleanup and Analysis

Approximately 5 grams of the fortified soil was weighed out into each of the ten Teflon microwave extraction vessels. Each soil sample was spiked with 1 to 2 ng of the 9 $^{13}C_{12}$-isotopically labelled PCDD/PCDF surrogates and 500 ng of $^{13}C_6$-isotopically labelled HCB surrogate in a toluene solution. Spiked samples were allowed to age for approximately 30 minutes while the solvent evaporated. Each sample was then mixed to homogenize the surrogates absorbed onto the soil and 20 mL hexane/acetone (50:50) was added. Samples were placed into the microwave oven (MSE-1000, CEM Corporation) and allowed to microwave for 20 minutes at 100° C and 50% power. After the microwave-assisted solvent extraction, soil and extract were filtered through sodium sulphate. The extract collected in the filtration flask was reduced to 3 mL by rotary evaporation. Each sample extract was then passed through a multi-bed silica column to remove interference followed by an alumina column to separate HCB from the PCDD/PCDF. The fraction containing HCB was concentrated to a final volume of 0.5 mL for analysis using gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) while the PCDD/PCDF fraction was reduced to 20 uL for gas chromatography - high-resolution mass spectrometry (GC-HRMS) analysis. Target compounds were quantified using an internal standard quantification (isotope dilution) method. Detailed analytical procedures for HCB and dioxins are documented elsewhere.[8, 9]

Results and Discussion

In principle, LoQ should be determined at a concentration near the estimated sample detection limit (SDL) as shown in Table 1. In this study, soils were spiked with HCB and dioxins at levels between 5 and 10 times the estimated detection limit. This is to ensure that all target compounds can be measurable even in the circumstance of low recovery.

The sum TEQ is the total value of all the individual congener's TEQ that were derived from multiplying the congener concentration by the corresponding toxicity equivalency factor (TEF).[10] Standard deviation (SD) was then calculated from the sum TEQ of replicate analyses. When the dioxin congener concentrations, as pg/sample, were plotted against SD as shown in **Figure 1, 2 and 3**, the linear curves

for the three soils suggest that the SD increases with PCDD/PCDF concentration. This linear relationship can also be observed for the combined soil data as demonstrated in **Figure 4**. This observation confirms that LoQ should be determined at a low concentration that is not greater than 10 SDL.

The repeated measurements of the three selected soils are presented in **Table 2** for HCB and **Table 3, 4 and 5** for dioxins. The reported concentrations for HCB and dioxins are in good agreement with the spiked levels except for H_7CDD and OCDD. The discrepancy is due to a small quantity of these two compounds inherited in the original soils. However, the relatively high concentration of OCDD in soils resulting in higher SD has little impact on the sum TEQ because of the relatively low TEF value.

The mean surrogate recovery for isotopically labelled PCDD/PCDF congeners and HCB are maintained at 81 to 83% and 86 to 103% respectively as shown in **Table 6**. The use of these surrogates for recovery correction, as specified in the reference methods, is one of the key factors to minimize the analytical variability.

The mean concentrations and standard deviations for dioxins and HCB in soils are summarized in **Table 7**. Standard deviations for sum TEQ are in a narrow range of 0.731 to 0.989 pg/g with a coefficient of variation (CV) at around 5%. Standard deviations for HCB varies from 0.151 to 0.251 ng/g and the CV are between 10 and 16%. The pooled SD of the three soils is 0.877 pg/g for sum TEQ and 0.189 ng/g for HCB. **The estimated LoQ, calculated as 10*s*, is 8.8 pg/g (or 44 pg/sample) and 1.9 ng/g (or 9.5 ng/sample) for PCDD/PCDF and HCB respectively**.

The above LoQ value for dioxins is considered to be a high estimation for two reasons: a) The variability obtained in this study was based on the assumption that all seventeen 2,3,7,8-substituted congeners are present in soil at detectable concentrations. In reality, it is quite possible that only a few of these 17 congeners are detectable in soils resulting in a lower TEQ concentration (or standard deviation). For example, LoQ for 2,3,7,8-TCDD is only 3.4 pg/g. b) The estimated LoQ is about half the dioxin concentrations (16.8 to 18.8 pg/g) in soils suggesting that a smaller LoQ can be achieved if the dioxin concentration in soils is close to the estimated LoQ level.

Unlike dioxins, HCB is a single compound and the estimated LoQ, 1.9 ng/g, is close to the HCB concentrations (~1.6 ng/g) in soils.

References

1) Environment Canada / Health and Welfare Canada, *PSL Assessment Report - PCDDs and PCDFs*, 1990.

2) Environment Canada, CEPA-FPAC, Dioxins and Furans and Hexachlorobenzene Inventory, Draft Report, January 1999.

3) Environment Canada, Scientific Justification, Hexachlorobenzene, Candidate Substance for Management under Track 1 of the TSMP, March 1997.

4) Environment Canada, Scientific Justification, PCDD and PCDF, Candidate Substance for Management under Track 1 of the TSMP, March 1997.

5) Keith, L.H., et al, Analytical Chemistry, 1983, vol 55, no. 14, p. 2217.

6) ASTM, Standard Practice for Determination of a Pooled Limit of Quantitation, D6259-98, July 1998.

7) B.H. Sheldrick and C. Wang, Agriculture and Agri-Food Canada, Data Quality Report and Compilation of Data for ECSS Reference Soil Samples, CLBRR No. 95-46, April 1995.

8) Environment Canada, Determination of LoQ for HCB in Selected Solvents, Sept. 1997, Draft Report, ETC, AAQD.

9) Environment Canada, Reference Method for the Determination of PCDD/PCDF in Pulp and Paper Mill Effluents, Report EPS 1/RM/19, February 1992.

10) NATO Committee on the Challenges of Modern Society, International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixture of Dioxins and Related Compounds, NATO-CCMS Report No. 176, 1988.

Figures and Tables

Figure 1 Regression Plot for Soil A - SD vs. Mean Concentration of Congeners

Congener	Mean, pg	*s*, pg
2378-TCDD	18.9	2.24
12378-P5CDD	39.3	3.37
123478-H6CDD	40.5	3.73
123678-H6CDD	20.6	2.71
123789-H6CDD	44.5	4.07
1234678-H7CDD	49.3	5.20
OCDD	123.6	11.18
2378-TCDF	22.6	2.75
12378-P5CDF	47.8	3.74
23478-P5CDF	32.8	2.59
123478-H6CDF	39.7	3.81
123678-H6CDF	39.7	3.24
234678-H6CDF	41.0	3.85
123789-H6CDF	37.1	2.94
1234678-H7CDF	42.8	4.10
1234789-H7CDF	35.9	3.15
OCDF	78.0	7.57

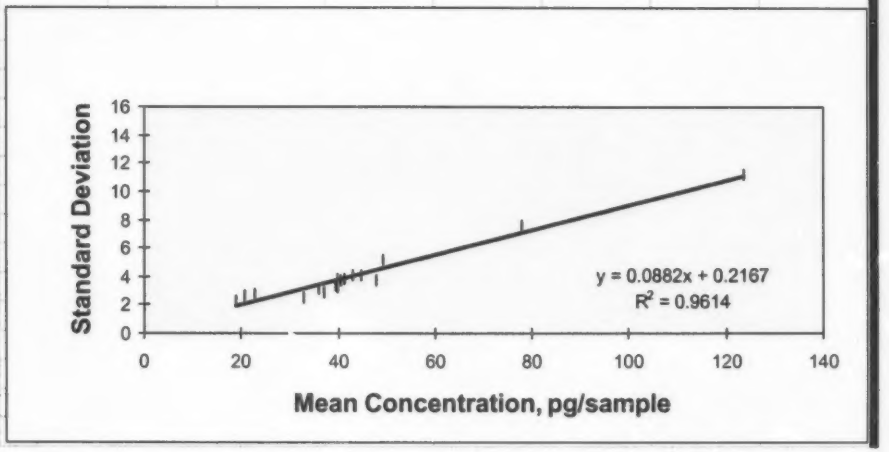


Figure 2 Regression Plot for Soil B - SD vs. Mean Concentration of Congeners

Congener	Mean, pg	*s*, pg
2378-TCDD	19.1	1.43
12378-P5CDD	40.6	2.54
123478-H6CDD	41.7	2.71
123678-H6CDD	20.3	2.19
123789-H6CDD	42.4	2.37
1234678-H7CDD	51.9	4.03
OCDD	196.9	20.95
2378-TCDF	20.9	1.31
12378-P5CDF	47.8	2.89
23478-P5CDF	34.2	2.74
123478-H6CDF	41.8	2.18
123678-H6CDF	41.2	1.36
234678-H6CDF	43.2	1.99
123789-H6CDF	36.7	1.26
1234678-H7CDF	44.8	3.56
1234789-H7CDF	38.6	1.75
OCDF	81.4	6.93

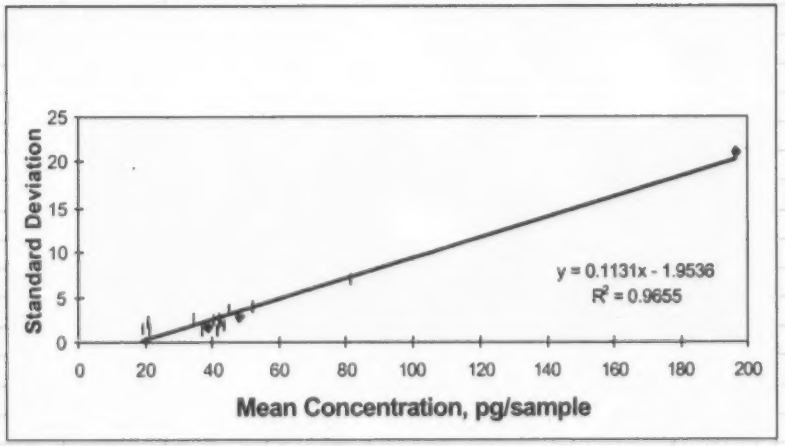


Figure 3 Regression Plot for Soil C - SD vs. Mean Concentration of Congeners

Congener	Mean, pg	*s*, pg
2378-TCDD	21.60	2.47
12378-P5CDD	43.66	2.78
123478-H6CDD	42.98	3.24
123678-H6CDD	21.88	1.33
123789-H6CDD	46.42	3.31
1234678-H7CDD	64.38	4.30
OCDD	226.52	23.30
2378-TCDF	23.80	1.72
12378-P5CDF	51.84	3.20
23478-P5CDF	35.90	3.19
123478-H6CDF	44.14	1.85
123678-H6CDF	42.38	2.03
234678-H6CDF	45.15	0.92
123789-H6CDF	40.28	1.78
1234678-H7CDF	49.00	2.96
1234789-H7CDF	39.22	2.29
OCDF	84.82	6.64

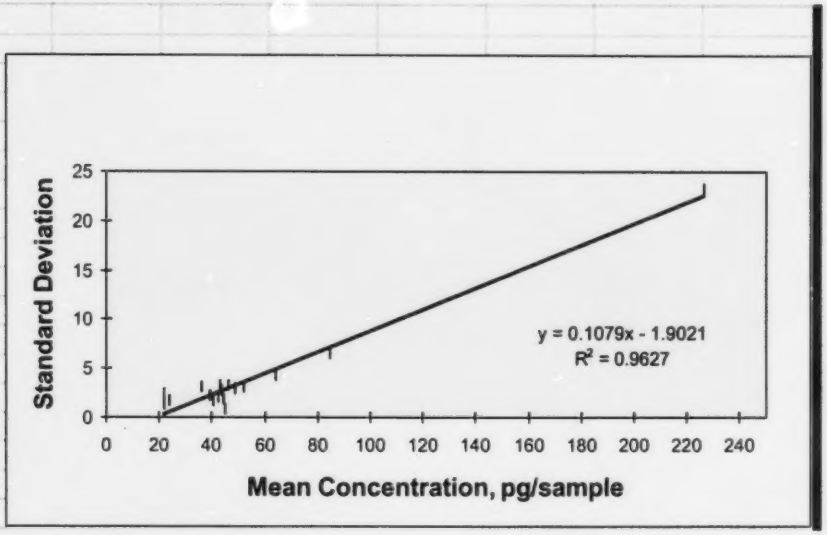


Figure 4 Regression Plot for Combined Soil Data - SD vs. Mean Concentration of Congeners

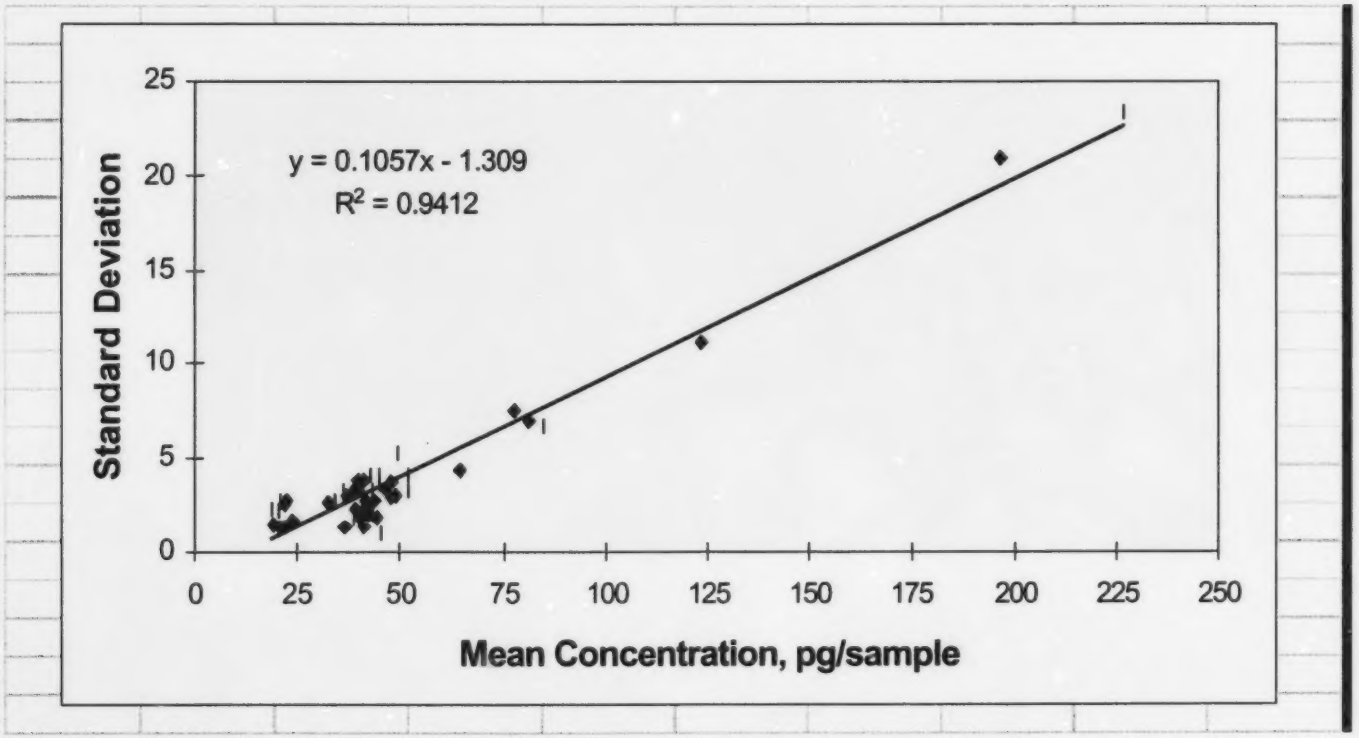


Table 1 Spiked Quality and Detection Limit for Dioxins and HCB

CONGENER	TEF	SPIKED QUANTITY	ESTIMATED DETECTION LIMIT		
		pg/g	pg/sample	pg/g*	TEQ pg/g*
2378-TCDD	1	4	2 to 4	0.4 to 0.8	0.4 to 0.8
12378-P5CDD	0.5	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.4 to 0.6
123478-H6CDD	0.1	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.08 to 0.12
123678-H6CDD	0.1	4	4 to 6	0.8 to 1.2	0.08 to 0.12
123789-H6CDD	0.1	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.08 to 0.12
1234678-H7CDD	0.01	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.008 to 0.012
OCDD	0.001	16	8 to 12	1.6 to 2.4	0.0016 to 0.0024
2378-TCDF	0.1	4	2 to 4	0.4 to 0.8	0.04 to 0.08
12378-P5CDF	0.05	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.04 to 0.06
23478-P5CDF	0.5	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.4 to 0.6
123478-H6CDF	0.1	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.08 to 0.12
123678-H6CDF	0.1	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.08 to 0.12
234678-H6CDF	0.1	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.08 to 0.12
123789-H6CDF	0.1	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.08 to 0.12
1234678-H7CDF	0.01	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.008 to 0.012
1234789-H7CDF	0.01	8	4 to 6	0.8 to 1.2	0.008 to 0.012
OCDF	0.001	16	8 to 12	1.6 to 2.4	0.0016 to 0.0024
Hexachlorobenzene		3 ng/g	2-3 ng/sample	0.4-0.6 ng/g	

* on the basis of a 5-g sample; TEF = toxicity equivalency factor

Table 2 HCB in Soils

HCB in Soil A, ng/g														
Sample ID	98-589	98-590	98-591	98-592	98-593	98-594	98-595	98-596	98-597	98-598		Mean	*S*	LOQ
Size, g	5.12	4.95	4.97	5.10	5.11	5.04	6.36	5.02	5.29	5.17				
HCB	1.47	1.50	1.54	1.70	1.49	1.74	1.28	1.63	1.79	1.65		1.58	0.151	1.51
HCB in Soil B, ng/g														
Sample ID	98-600	98-601	98-602	98-603	98-604	98-605	98-606	98-607	98-608	98-609				
Size, g	4.98	5.14	5.43	5.14	5.00	5.24	5.05	5.12	4.96	5.10				
HCB	1.21	1.40	1.35	1.32	1.50	1.66	1.79	1.79		1.93		1.55	0.251	2.51
HCB in Soil C, ng/g														
Sample ID	98-611	98-612	98-613	98-614	98-615	98-616	98-617	98-618	98-619	98-620				
Size, g	5.19	4.98	5.37	5.04	5.08	5.37	5.12	5.06	5.07	5.06				
HCB	1.87	1.94	1.67	1.53	1.92	1.63	1.54	1.54	1.59	1.57		1.68	0.166	1.66

Table 3 Dioxins in Soil A

CONGENER	TEF	98-589	98-590	98-591	98-592	98-593	98-594	98-595	98-596	98-597	98-598	Mean	s
		5.12	4.95	4.97	5.10	5.11	5.04	6.36	5.02	5.29	5.17		
		pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
2378-TCDD	1	4.18	4.12	3.98	3.33	3.33	3.13	3.62	3.51	3.48	3.60	3.63	0.355
12378-P5CDD	0.5	8.32	8.36	8.25	7.41	7.48	6.90	7.17	6.97	7.33	7.35	7.56	0.553
123478-H6CDD	0.1	8.09	8.40	8.41	7.88	7.32	7.34	7.83	7.45	7.37	7.62	7.77	0.421
123678-H6CDD	0.1	4.30	4.65	3.82	4.20	4.19	3.25	4.03	3.47	3.67	3.95	3.95	0.414
123789-H6CDD	0.1	8.87	9.37	9.34	8.39	8.41	8.02	8.55	8.57	7.64	8.32	8.55	0.539
1234678-H7CDD	0.01	9.80	9.49	9.26	10.43	9.82	8.85	9.75	9.44	8.88	8.70	9.44	0.537
OCDD	0.001	25.00	24.93	25.31	25.65	22.66	21.39	22.01	27.57	22.04	21.16	23.77	2.185
2378-TCDF	0.1	4.41	4.48	4.31	4.86	4.70	3.69	4.50	4.06	4.20	4.06	4.33	0.341
12378-P5CDF	0.05	9.73	9.62	9.26	9.25	8.69	8.85	9.03	9.16	9.15	9.05	9.18	0.315
23478-P5CDF	0.5	6.56	6.71	6.52	6.55	6.38	6.07	6.16	5.94	5.97	6.03	6.29	0.285
123478-H6CDF	0.1	8.32	7.56	7.61	7.84	7.87	7.26	7.70	7.29	7.60	7.16	7.62	0.344
123678-H6CDF	0.1	8.01	7.64	7.61	7.88	7.48	7.46	7.42	7.05	7.86	7.74	7.61	0.279
234678-H6CDF	0.1	8.24	7.88	7.73	7.92	8.26	7.34	7.96	7.57	8.02	7.78	7.87	0.283
123789-H6CDF	0.1	7.15	7.11	6.92	7.61	6.97	7.14	7.01	7.61	6.73	7.00	7.13	0.283
1234678-H7CDF	0.01	8.55	8.28	8.37	8.55	8.06	7.22	8.27	8.21	8.05	8.59	8.22	0.399
1234789-H7CDF	0.01	7.19	6.87	7.16	6.71	6.54	6.63	6.89	6.77	6.88	7.27	6.89	0.248
OCDF	0.001	16.21	17.05	15.73	14.63	13.82	14.29	14.94	14.66	14.44	13.93	14.97	1.045
SUM TEQ		**18.14**	**18.13**	**17.69**	**16.73**	**16.49**	**15.48**	**16.52**	**16.01**	**16.17**	**16.39**	**16.78**	**0.912**

Table 4 Dioxins in Soil B

CONGENER	TEF	98-600	98-601	98-602	98-603	98-604	98-605	98-606	98-607	98-608	98-609	Mean	s
		4.98	5.14	5.43	5.14	5.00	5.24	5.05	5.12	4.96	5.10		
		pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
2378-TCDD	1	4.14	3.85	4.01	3.57	3.48	3.59	3.68	3.75	3.43	3.80	3.73	0.228
12378-P5CDD	0.5	8.59	8.56	8.29	7.46	7.64	7.48	7.60	7.66	8.39	7.73	7.94	0.460
123478-H6CDD	0.1	8.47	8.64	8.73	7.92	8.04	7.44	8.20	8.20	7.62	8.20	8.15	0.412
123678-H6CDD	0.1	4.30	4.67	4.31	3.96	3.84	3.63	4.12	3.63	3.39	3.88	3.97	0.384
123789-H6CDD	0.1	8.67	8.83	8.66	8.12	8.20	7.82	8.36	8.40	8.10	7.69	8.28	0.372
1234678-H7CDD	0.01	10.24	11.28	10.68	10.95	9.76	9.62	10.10	9.77	9.44	9.57	10.14	0.637
OCDD	0.001	40.56	41.05	42.06	45.32	35.40	36.15	37.50	35.66	35.48	35.29	38.45	3.551
2378-TCDF	0.1	4.34	4.36	4.20	4.16	4.28	3.55	3.88	4.18	3.99	4.00	4.09	0.246
12378-P5CDF	0.05	9.84	9.77	9.98	9.28	9.44	9.01	9.19	9.14	8.91	8.75	9.33	0.417
23478-P5CDF	0.5	6.83	7.32	7.15	6.76	6.80	6.68	6.57	6.64	5.85	6.24	6.68	0.417
123478-H6CDF	0.1	8.23	8.95	8.21	8.23	8.32	8.05	8.00	8.13	7.74	7.88	8.18	0.325
123678-H6CDF	0.1	7.83	8.44	7.85	7.92	7.88	7.90	8.24	8.01	8.51	7.96	8.05	0.251
234678-H6CDF	0.1	8.23	8.95	8.55	8.70	8.48	8.44	8.40	8.32	8.23	8.20	8.45	0.236
123789-H6CDF	0.1	7.07	7.32	7.18	7.18	7.60	6.83	7.09	6.88	7.30	7.22	7.17	0.222
1234678-H7CDF	0.01	9.04	10.04	9.21	8.58	8.08	8.13	8.63	8.79	8.27	8.71	8.75	0.584
1234789-H7CDF	0.01	7.75	7.63	7.85	7.38	7.72	7.52	7.17	7.15	7.74	7.45	7.54	0.246
OCDF	0.001	16.83	17.86	17.64	15.30	15.24	14.89	15.56	15.31	15.48	14.94	15.91	1.111
SUM TEQ		**18.38**	**18.64**	**18.34**	**17.09**	**17.14**	**16.79**	**17.17**	**17.24**	**16.78**	**17.03**	**17.46**	**0.731**

Table 5 Dioxins in Soil C

CONGENER	TEF	98-611	98-612	98-613	98-614	98-615	98-616	98-617	98-618	98-619	98-620	Mean	s
		5.19	4.98	5.37	5.04	5.08	5.37	5.12	5.06	5.07	5.06		
		pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
2378-TCDD	1	4.62	4.38	5.03	4.29	3.90	3.84	3.91	3.72	3.87	4.51	4.20	0.429
12378-P5CDD	0.5	8.94	8.96	9.16	8.73	8.50	7.93	8.52	7.98	7.77	8.54	8.50	0.473
123478-H6CDD	0.1	9.13	8.84	8.94	8.81	7.52	7.78	8.16	7.83	7.93	8.77	8.37	0.585
123678-H6CDD	0.1	4.62	4.50	4.43	4.44	3.98	3.76	4.34	4.23	4.18	4.15	4.26	0.260
123789-H6CDD	0.1	9.13	9.08	9.61	10.12	8.82	8.16	8.79	9.68	8.09	8.97	9.04	0.643
1234678-H7CDD	0.01	12.91	12.69	11.96	14.17	13.03	12.40	11.72	13.44	11.40	11.74	12.55	0.871
OCDD	0.001	44.28	48.27	46.70	54.48	40.83	42.38	41.76	41.94	39.21	41.46	44.13	4.555
2378-TCDF	0.1	5.05	4.70	4.62	5.28	4.29	4.17	4.57	4.90	4.46	4.35	4.64	0.351
12378-P5CDF	0.05	10.67	10.56	10.73	10.44	9.96	9.98	9.57	9.60	9.31	10.12	10.09	0.498
23478-P5CDF	0.5	7.63	7.67	7.23	7.58	6.89	6.93	6.76	7.08	6.31	5.85	6.99	0.588
123478-H6CDF	0.1	8.94	8.63	8.64	8.61	8.43	8.49	8.87	8.89	8.13	8.34	8.60	0.260
123678-H6CDF	0.1	8.25	8.23	8.27	8.37	7.76	8.45	8.28	8.81	7.81	8.30	8.25	0.301
234678-H6CDF	0.1	8.94	8.92	8.72	8.97	8.74	8.34	8.95	8.93	8.71	8.77	8.80	0.191
123789-H6CDF	0.1	8.29	7.91	7.78	7.82	8.27	7.71	7.73	7.51	8.01	7.43	7.85	0.283
1234678-H7CDF	0.01	9.52	8.80	9.16	10.44	9.72	9.57	9.77	10.20	8.68	9.60	9.55	0.554
1234789-H7CDF	0.01	7.44	7.79	7.97	7.90	8.27	7.71	7.03	7.71	7.30	7.27	7.64	0.375
OCDF	0.001	16.49	17.51	17.95	18.06	15.67	14.75	16.05	16.25	14.64	17.91	16.53	1.292
SUM TEQ		**20.04**	**19.66**	**20.21**	**19.60**	**18.24**	**17.81**	**18.33**	**18.18**	**17.43**	**18.46**	**18.80**	**0.989**

Table 6 Summary of Surrogate Recovery

	$^{13}C_{12}$-PCDD/PCDF Congeners		$^{13}C_6$-HCB	
	%	*s*	%	*s*
Soil A	82.6	6.11	86.1	11.9
Soil B	83.0	8.20	103	8.4
Soil C	80.8	14.1	102	10.5

s = standard deviation

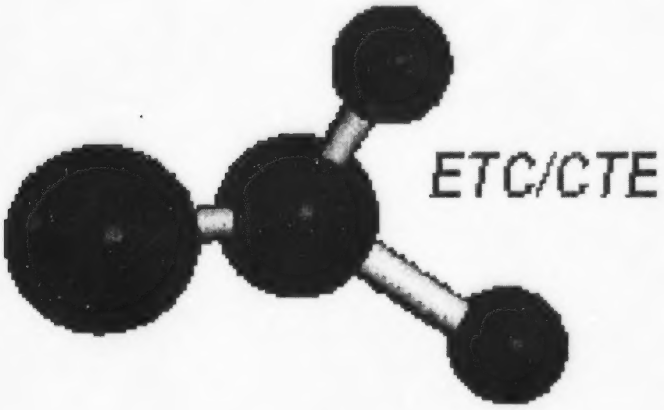
Table 7 Summary of the Mean Concentrations and Standard Deviations

Sample Type	Dioxin TEQ				HCB			
	Replicate n	Mean pg/g	*s* pg/g	CV %	Replicate n	Mean ng/g	*s* ng/g	CV %
Soil A	10	16.8	0.912	5.4	10	1.58	0.151	9.6
Soil B	10	17.5	0.731	4.2	10	1.55	0.251	16
Soil C	10	18.8	0.989	5.3	10	1.68	0.166	9.9
S_{pooled}			0.877				0.189	

s = standard deviation; CV = coefficient of variation; S_{pooled} = pooled standard deviation

$$S_{pooled} = \sqrt{\left(\sum(df_i \times S_i^2) / \sum df_i\right)}$$

Détermination des niveaux de dosage relativement à la mesure de l'HCB et des PCDD/PCDF dans les sols



ÉBAUCHE

Division d'analyses et de qualité de l'air
Centre de technologie environnementale
Février 2000

Environment Canada Environnement Canada

Sommaire

Environnement Canada a inclus l'hexachlorobenzène (HCB) ainsi que les dibenzoparadioxines polychlorées et les dibenzofurannes polychlorés (PCDD/PCDF) sur la liste des substances de la voie 1 – substances toxiques persistantes, bioaccumulables et anthropiques. La quasi-élimination de l'environnement des substances de la voie 1 constitue un des objectifs de la *Politique de gestion des substances toxiques.*

Le niveau de dosage (NdD) établi dans ce rapport est une référence afin d'aider à évaluer l'application de l'objectif de "quasi-élimination" pour les rejets au sol. Par NdD, on entend la concentration la plus faible de composés cibles pouvant être mesurés en toute confiance. On le détermine en évaluant la variabilité (écart type) des mesures répétées des substances à analyser à une concentration proche du seuil de détection.

Aux fins de la présente étude, on a choisi trois sols typiques dotés de propriétés physiques et chimiques uniques. Des quantités connues de PCDD/PCDF et d'HCB ont été ajoutées à chaque sol. Un échantillon de 5 g a été utilisé pour chacune des 10 analyses répétées. La concentration d'HCB et de PCDD/PCDF dans chaque échantillon représente un niveau entre 5 et 10 fois supérieur au seuil de détection. Les résultats des analyses suggèrent que **le niveau de dosage estimatif pour l'HCB et les PCDD/PCDF dans les sols est respectivement de 2 ng/g (ou 10 ng/échantillon) et de 9 pg/g (ou 45 pg/échantillon).**

Abréviations

Abréviation	*Signification*
σ	Écart type d'une population
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CG-SM	Chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse
CG-SMHR	Chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse à haute résolution
CTE	Centre de technologie environnementale
EqT	Équivalent toxique
ET	Écart type
ETR	Écart type relatif
FEqT-I	Facteurs d'équivalent toxique internationaux
HCB	Hexachlorobenzène
LCPE	Loi canadienne sur la protection de l'environnement
NdD	Niveau de dosage
ng/g	Nanogramme/gramme de poids sec aux conditions de référence (nano = 10^{-9})
PCDD/PCDF	Dibenzoparadioxines polychlorées et dibenzofurannes polychlorés
pg/g	Picogramme/gramme de poids sec aux conditions de référence (pico = 10^{-12})
PGST	Politique de gestion des substances toxiques
s	Écart type d'un échantillon
SdD	Seuil de détection
SDE	Seuil de détection d'un échantillon

Introduction

Les produits dérivés des produits chimiques commerciaux, l'incinération, les usines de pâtes et papiers pratiquant le blanchiment au chlore, de même que les incendies et les déversements accidentels impliquant des biphényles polychlorés constituent les principaux facteurs de l'entrée dans l'environnement des dibenzoparadioxines polychlorées et des dibenzofurannes polychlorés (PCDD/PCDF ou dioxines)[1]. Les chlorophénols (CP) qui sont largements utilisés comme herbicides, insecticides et produits de préservation du bois renferment d'importantes quantités de PCDD et de PCDF considérés comme des impuretés des produits. Bien que l'utilisation des CP à titre de produits de préservation du bois ait diminué radicalement au cours des dernières années, plusieurs poteaux de ligne et traverses de chemin de fer traités aux CP sont toujours en service. Les dioxines continuent à être lixiviées dans le sol à partir du bois traité toujours en service ou ayant fait l'objet d'un enfouissement sanitaire. Un rapport d'inventaire sur les dioxines[2] produit par Environnement Canada suggère que les dioxines sont actuellement libérées dans le sol canadien à partir des poteaux de ligne/traverses de chemin de fer et du bois traité ayant fait l'objet d'un enfouissement sanitaire à raison respectivement de 173 g/an et de 89 g/an d'équivalents toxiques.

Avant 1972, l'hexachlorobenzène (HCB) était produit et utilisé principalement comme fongicide au Canada. Depuis lors, cette substance n'a été rejetée dans l'environnement canadien qu'en petites quantités sous forme de solvant, de sous-produit de la fabrication et de l'utilisation de solvants chlorés et de pesticides, ainsi que de source d'émissions des incinérateurs et autres procédés industriels. Le rapport d'inventaire d'Environnement Canada[2] évalue qu'environ 4,6 kg d'HCB pourraient être libérés dans le sol canadien chaque année à partir du bois traité en service et ayant fait l'objet d'un enfouissement sanitaire.

Environnement Canada a déclaré que les PCDD/PCDF et l'HCB étaient des substances toxiques aux termes de la *Loi canadienne sur la protection de l'environnement* (LCPE). Une substance est jugée toxique si elle a un effet sur l'environnement ou qu'elle constitue un danger pour la vie ou la santé humaine.

Publiée en juin 1995, la *Politique de gestion des substances toxiques* (PGST) fournit un cadre décisionnel scientifique pour la gestion efficace des substances toxiques. Les principaux objectifs de gestion sont les suivants :

a) la quasi-élimination de l'environnement des substances toxiques qui résultent principalement de l'activité humaine et qui sont persistantes et bioaccumulables (substances de la voie 1);

b) la gestion des autres substances toxiques et des substances préoccupantes pendant tout leur cycle de vie afin d'empêcher ou de minimiser leur rejet dans l'environnement (substance de la voie 2).

Des rapports d'évaluation [3,4] publiés par Environnement Canada ont permis de conclure que les PCDD/PCDF ainsi que l'HCB répondaient à l'ensemble des critères des substances de la voie 1 et étaient, par conséquent, destinés à la quasi-élimination.

Selon le paragraphe 65.1 de la LCPE, « niveau de dosage » s'entend de la concentration la plus faible d'une substance qui peut être mesurée avec exactitude au moyen de méthodes d'analyse et d'échantillonnage précises mais courantes. Toute mesure inférieure au niveau de dosage peut ne pas être mesurable en toute fiabilité. Le niveau de dosage (NdD) établi dans ce rapport est une référence afin d'aider à évaluer l'application de l'objectif de "quasi-élimination" pour les rejets au sol.

La ligne directrice recommandée par le *American Chemical Society's Committee on Environmental Improvement* [5] a été choisie pour déterminer le niveau de dosage. Cette ligne directrice a aussi été adoptée par l'*American Society for Testing and Materials* [6]. Le NdD se calcule comme suit :

$$\mathbf{NdD = 10\sigma}$$

où σ est estimé comme *s*, l'écart type (ET) des mesures répétées d'une substance à analyser à une concentration proche du seuil de détection (SdD). Pour faire une mesure au niveau de dosage, l'incertitude est ±30 % ($10\sigma \pm 3\sigma$) à un niveau de confiance de 99 %. Le 10σ est pour s'assurer qu'une mesure supérieure de cette valeur est certainement supérieure à 3σ, le seuil de détection (SdD). Un résultat entre 3σ et 10σ représente un secteur de dosage moins certain tandis qu'un niveau supérieur à 10σ correspond à la région de dosage.

Le présent rapport résume la méthodologie adoptée et les expériences menées en vue de déterminer le niveau de dosage des PCDD/PCDF et de l'HCB dans des sols choisis. Dans l'ensemble du rapport, la niveau de dosage des dioxines est exprimé sous forme d'équivalents toxiques 2,3,7,8-TCDD (EqT).

Méthodologie

Sols de référence

Le ministère de l'Agriculture et de l'Agroalimentaire[7] nous a fourni au total huit types de sols de référence représentant une vaste gamme d'horizons pédologiques et leurs propriétés physiques et chimiques. Trois sols comportant des caractéristiques uniques et libres de la majorité des composés cibles ont été choisis pour l'étude. Le sol A possède un niveau relativement élevé de carbone organique (5,3 %) et de sable (85 %). Le sol B renferme 53 % d'argile alors que le sol C contient 58 % de sable. Les propriétés de ces sols de référence sont résumées ci-après :

	Sol A	Sol B	Sol C
% de carbone organique	5,32	0,21	0,15
% de nitrogène	0,17	0,02	0,01
% de sable	84,9	1,7	57,9
% d'argile	2,5	52,8	12,4
Étendue de la surface, m^2/g	19	117	19
Conductivité électrique, ms/cm	0,05 à 0,16	0,06 à 0,35	0,13 à 0,48
% perte par calcination	11,6	2,27	0,49
% rétention d'eau (1500 kPa)	9,7	20,8	5,0

Préparation du sol

Cent vingt grammes de chacun des trois sols choisis ont été pesés dans un bécher d'une capacité d'un litre. Une solution renfermant une quantité connue des dix-sept congénères des PCDD/PCDF et de l'HCB substitués dans les positions 2,3,7,8 tel que décrit au **Tableau 1** a été mélangée à environ 25 ml d'héxane dans un bécher. La solution a été ajoutée à la quantité de sol préalablement pesée et soumise à trois rinçages dans le bécher effectués au moyen de 5 ml d'héxane. Le sol et le solvant ont été bien mélangés au moyen d'un agitateur de verre et le bécher a été recouvert lâchement de papier d'aluminium. Le mélange sol/solvant a été brassé à deux ou trois reprises chaque jour durant une période de trois jours au cours de laquelle le solvant a pu s'évaporer. Chaque échantillon de sol a ensuite été transféré dans un flacon de verre ambré d'une capacité de 120 ml et agité pendant plusieurs minutes. Les flacons ont été laissés lâchement couverts jusqu'à évaporation complète du solvant. Les sols traités ont ensuite été homogénéisés une fois de plus en étant agités pendant plusieurs minutes.

Extraction, nettoyage et analyse

Environ 5 grammes du sol traité a été pesé dans chacune des dix cuves d'extraction à micro-ondes à revêtement en teflon. Chaque échantillon de sol a été artificiellement traité au moyen de 1 à 2 ng de $9^{13}C_{12}$ isotopes de substituts de PCDD/PCDF et de 500 ng de $^{13}C_6$ isotope d'HCB dans une solution de toluène. On a laissé vieillir les échantillons traités pendant une trentaine de minutes au cours desquelles le solvant s'est évaporé. Chaque échantillon a ensuite été mêlé de manière à homogénéiser les substituts absorbés dans le sol et on a procédé à l'ajout de 20 ml d'hexane/acétone (50:50). Les échantillons ont été placés dans le four à micro-ondes (MSE-1000, CEM Corporation) où ils sont demeurés durant 20 minutes à 100° C à puissance moyenne. Une fois l'extraction de solvant par micro-ondes terminée, le sol et le concentré ont été filtrés dans du sulfate de sodium. Le concentré recueilli dans la fiole de filtration a été réduit à 3 ml par évaporation rotative. Chaque échantillon de concentré a ensuite été passé par une colonne de silice de manière à supprimer les interférences puis à travers une colonne d'aluminium de base pour séparer l'HCB des PCDD/PCDF. La solution contenant l'HCB a été réduite à un volume final de 0,5 ml pour analyse au moyen d'une chromatographie à phase gazeuse – spectrométrie de masse (CG-SM) alors que la solution de PCDD/PCDF a été réduite à un volume

final de 20 uL pour l'analyse au moyen d'une chromatographie à phase gazeuse – spectrométrie de masse à haute résolution (CG-SMHR). Les composés cibles ont été quantifiés au moyen d'une solution standard de référence (dilution à l'isotope). Les procédés analytiques pour l'HCB et les dioxines sont documentés ailleurs. [8, 9]

Discussion des résultats

En principe, la niveau de dosage devrait être déterminée à une concentration proche du seuil de détection estimatif d'un échantillon (SdD) tel qu'indiqué au Tableau 1. Dans cette étude, les sols ont été artificiellement traités au moyen d'HCB et de dioxines à des niveaux de 5 à 10 fois supérieurs au seuil de détection estimatif. On s'assurait ainsi que tous les composés cibles pouvaient être mesurés, même dans le cas d'une faible récupération.

La somme des FEqT correspond à la valeur totale de tous les facteurs d'équivalence de toxicité du congénère individuel dérivée de la multiplication de la concentration du congénère par le facteur d'équivalence de toxicité (FEqT) correspondant.[10] L'écart type a été ensuite calculé à partir de la somme des FEqT des analyses répétées. Lorsque les concentrations de congénères de dioxines sous forme de pg/échantillon ont été comparés à l'écart type tel qu'indiqué aux **Tableaux 1, 2 et 3,** les courbes linéaires des trois sols suggèrent que l'écart type augmente avec la concentration de PCDD/PCDF. On observe également cette relation linéaire dans le cas des données combinées sur le sol, tel que démontré à la **Figure 4**. Cette observation confirme que la NdD devrait être déterminée à une faible concentration inférieure à 10 SDE.

Les mesures répétées des trois sols choisis sont présentés au **Tableau 2** pour l'HCB et aux **Tableaux 3, 4 et 5** pour les dioxines. Les concentrations rapportées pour l'HCB et les dioxines s'accordent avec les niveaux traités sauf pour les H_7CDD et les OCDD. La différence est due au fait que l'on a décelé à une petite quantité de ces deux composés dans les échantillons de sols originaux. Cependant, la concentration relativement élevée d'OCDD dans les sols résultant de l'écart type plus élevé a peu d'incidence sur la somme des FeqT en raison de la valeur relativement basse du facteur d'équivalence de la toxicité (FET).

La récupération moyenne des substituts pour les isotopes des congénères de PCDD/PCDF et d'HCB se maintient entre 81 et 86 % et entre 86 et 103 % respectivement tel qu'indiqué au **Tableau 6**. L'emploi de ces substituts pour la correction de récupération , tel que précisé dans les méthodes de référence, est l'un des principaux facteurs permettant de réduire au minimum la variabilité analytique.

Les concentrations moyennes et les écarts types pour les dioxines et l'HCB présents dans les sols apparaissent au **Tableau 7.** Les écarts types pour la somme des FEqT se situent dans la gamme étroite de 0,731 à 0,989 pg/g avec un coefficient de variation (CV) d'environ 5 %. Les écarts types pour l'HCB varient de 0,151 à 0,251 ng/g et les CV se situent entre 10 et 16 %. L'écart type groupé des trois sols est de 0,877 pg/g pour la somme des FEqT et de 0,189 ng/g pour l'HCB. **La niveau de**

dosage estimative, calculée comme 10s, est de 8.8 pg/g (ou 44 pg/échantillon) et de 1,9 ng/g (ou 9,5 ng/échantillon) pour les PCDD/PCDF et l'HCB respectivement.

La valeur susmentionnée du niveau de dosage pour les dioxines est considérée élevée pour deux raisons : a) la variabilité obtenue dans cette étude reposait sur l'hypothèse voulant que les dix-sept congénères substitués dans les positions 2,3,7 et 8 soient tous présents dans le sol à des concentrations détectables. En réalité, il est tout à fait possible que seuls certains de ces dix-sept congénères puissent être détectés dans les sols, ce qui se traduit par une concentration de FEqT plus faible (ou écart type). Par exemple, le NdD pour les 2,3,7,8-TCDD est seulement de 3,4 pg/g. b) le NdD estimatif correspond à environ la moitié des concentrations de dioxines (16,8 à 18,8 pg/g) dans les sols, ce qui suggère qu'un NdD inférieur puisse être atteint si la concentration de dioxines dans les sols se situe près du NdD estimatif.

Contrairement aux dioxines, l'HCB est un composé unique et le NdD estimatif, soit 1,9 ng/g, est près des concentrations d'HCB (~1,6 ng/g) dans les sols.

Références

1) Environnement Canada / Santé et bien-être social Canada, *Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation – Dibenzodioxines polychlorées et dibenzofurannes polychlorés,* 1990.

2) Environnement Canada, LCPE-CCFP, *Inventaire des rejets de dioxines et furannes et hexachlorobenzène,* rapport provisoire, janvier 1999.

3) Environnement Canada, *Justification scientifique, Hexachlorobenzène, Substance candidate pour la gestion de la voie 1 dans le cadre de la Politique de gestion des substances toxiques,* mars 1997.

4) Environnement Canada, *Justification scientifique, Dibenzoparadioxines polychlorées et dibenzofurannes polychlorés, Substances candidates pour la gestion de la voie 1 dans le cadre de la Politique de gestion des substances toxiques,* mars 1997.

5) Keith, L.H., et al, Analytical Chemistry, 1983, vol 55, no. 14, p. 2217.

6) ASTM, Standard Practice for Determination of a Pooled Limit of Quantitation, D6259-98, Juillet 1998.

7) B.H. Sheldrick and C. Wang, Agriculture et Agroalimentaire Canada, Data Quality Report and Compilation of Data for ECSS Reference Soil Samples, CLBRR No. 95-46, Avril 1995.

8) Environnement Canada, Determination of LOQ for HCB in Selected Solvents, Sept. 1997, Rapport provisoire, ETC, AAQD.

9) Environnement Canada, Méthode de référence pour le dosage de polychlorodibenzo-para-dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) dans les effluents des usines de pâtes et papiers, Rapport EPS 1/RM/19, Février 1992.

10) NATO Committee on the Challenges of Modern Society, International Toxicity EquivalencyFactor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixture of Dioxins and Related Compounds, NATO-CCMS Report No. 176, 1988.

Figures et tableaux

Figure 1 Schéma de régression pour le sol A – Écart type contre concentration moyenne de congénères

Congénère	Moyenne, pg	*s*, pg
2378-TCDD	18.9	2.24
12378-P5CDD	39.3	3.37
123478-H6CDD	40.5	3.73
123678-H6CDD	20.6	2.71
123789-H6CDD	44.5	4.07
1234678-H7CDD	49.3	5.20
OCDD	123.6	11.18
2378-TCDF	22.6	2.75
12378-P5CDF	47.8	3.74
23478-P5CDF	32.8	2.59
123478-H6CDF	39.7	3.81
123678-H6CDF	39.7	3.24
234678-H6CDF	41.0	3.85
123789-H6CDF	37.1	2.94
1234678-H7CDF	42.8	4.10
1234789-H7CDF	35.9	3.15
OCDF	78.0	7.57

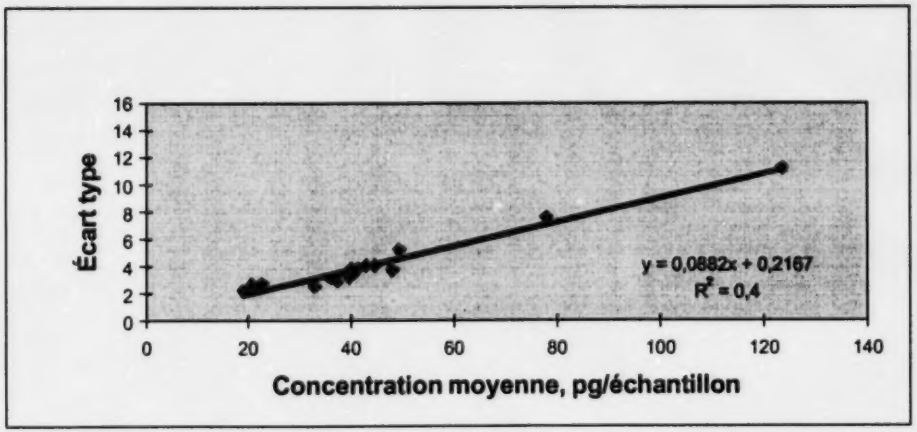


Figure 2 Schéma de régression pour le sol B – Écart type contre concentration moyenne de congénères

Congénère	Moyenne, pg	*s*, pg
2378-TCDD	19.1	1.43
12378-P5CDD	40.6	2.54
123478-H6CDD	41.7	2.71
123678-H6CDD	20.3	2.19
123789-H6CDD	42.4	2.37
1234678-H7CDD	51.9	4.03
OCDD	196.9	20.95
2378-TCDF	20.9	1.31
12378-P5CDF	47.8	2.89
23478-P5CDF	34.2	2.74
123478-H6CDF	41.8	2.18
123678-H6CDF	41.2	1.36
234678-H6CDF	43.2	1.99
123789-H6CDF	36.7	1.26
1234678-H7CDF	44.8	3.56
1234789-H7CDF	38.6	1.75
OCDF	81.4	6.93

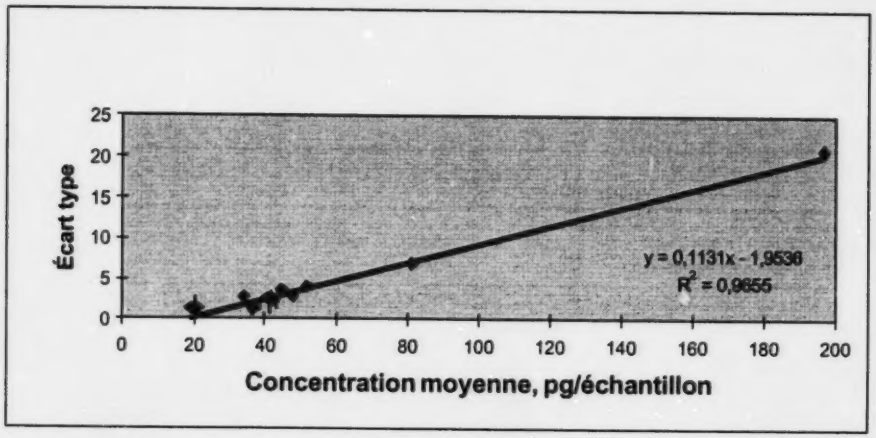


Figure 3 Schéma de régression pour le sol C – Écart type contre concentration moyenne de congénères

Congénère	Moyenne, pg	*s*, pg
2378-TCDD	21.60	2.47
12378-P5CDD	43.66	2.78
123478-H6CDD	42.98	3.24
123678-H6CDD	21.88	1.33
123789-H6CDD	46.42	3.31
1234678-H7CDD	64.38	4.30
OCDD	226.52	23.30
2378-TCDF	23.80	1.72
12378-P5CDF	51.84	3.20
23478-P5CDF	35.90	3.19
123478-H6CDF	44.14	1.85
123678-H6CDF	42.38	2.03
234678-H6CDF	45.15	0.92
123789-H6CDF	40.28	1.78
1234678-H7CDF	49.00	2.96
1234789-H7CDF	39.22	2.29
OCDF	84.82	6.64

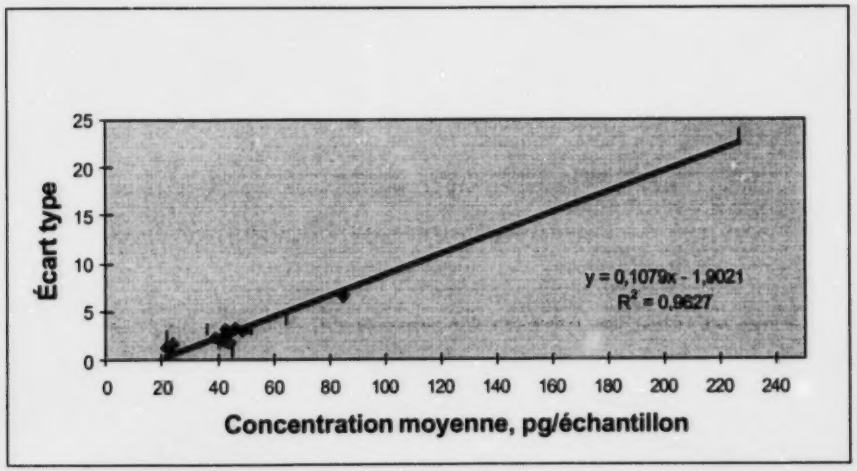


Figure 4 Schéma de régression pour les données combinées sur le sol – Écart type contre concentration moyenne de congénères

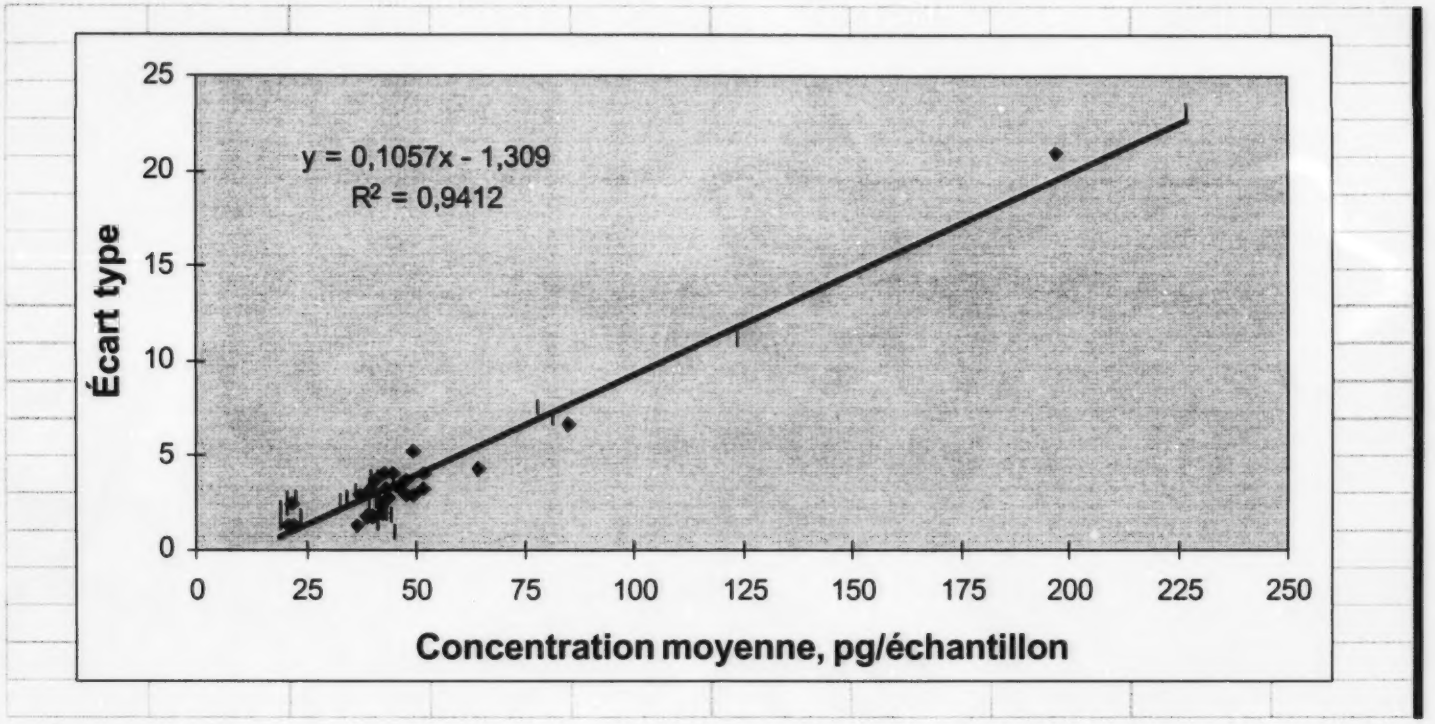


Tableau 1 Quantité artificiellement traitée et seuil de détection pour les dioxines et l'HCB

CONGÉNÈRE	FET	QUANTITÉ TRAITÉE ARTIFICIELLEMENT	SEUIL DE DÉTECTTION ESTIMATIF DE L'ÉCHANTILLON		
		pg/g	pg/échantillon	pg/g*	EqT, pg/g*
2378-TCDD	1	4	2 à 4	0,4 à 0,8	0,4 à 0,8
12378-P5CDD	0,5	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,4 à 0,6
123478-H6CDD	0,1	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,08 à 0,12
123678-H6CDD	0,1	4	4 à 6	0,8 à 1,2	0,08 à 0,12
123789-H6CDD	0,1	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,08 à 0,12
1234678-H7CDD	0,01	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,008 à 0,012
OCDD	0,001	16	8 à 12	1,6 à 2,4	0,0016 à 0,0024
2378-TCDF	0,1	4	2 à 4	0,8 à 1,2	0.04 to 0.08
12378-P5CDF	0,05	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,04 à 0,06
23478-P5CDF	0,5	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,4 à 0,6
123478-H6CDF	0,1	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,08 à 0,12
123678-H6CDF	0,1	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,08 à 0,12
234678-H6CDF	0,1	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,08 à 0,12
123789-H6CDF	0,1	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,08 à 0,12
1234678-H7CDF	0,01	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,008 à 0,012
1234789-H7CDF	0,01	8	4 à 6	0,8 à 1,2	0,008 à 0,012
OCDF	0,001	16	8 à 12	1,6 à 2,4	0,0016 à 0,0024
Hexachlorobenzène		3 ng/g	2-3 ng/échantillon	0.4-0.6 ng/g	

* sur la base d'un échantillon de 5 g; FET= facteur d'équivalent toxicqueon the basis of a 5-g sample

Tableau 2 HCB dans les sols

HCB dans le sol A, ng/g

Identification de l'échantillon	98-589	98-590	98-591	98-592	98-593	98-594	98-595	98-596	98-597	98-598	Moyenne	S	NdD
quantité, g	5,12	4,95	4,97	5,10	5,11	5,04	6,36	5,02	5,29	5,17			
HCB	1,47	1,50	1,54	1,70	1,49	1,74	1,28	1,63	1,79	1,65	1,58	0,151	1,51

HCB dans le sol B, ng/g

Identification de l'échantillon	98-600	98-601	98-602	98-603	98-604	98-605	98-606	98-607	98-608	98-609			
quantité, g	4,98	5,14	5,43	5,14	5,00	5,24	5,05	5,12	4,96	5,10			
HCB	1,21	1,40	1,35	1,32	1,50	1,66	1,79	1,79		1,93	1,55	0,251	2,51

HCB dans le sol C, ng/g

Identification de l'échantillon	98-611	98-612	98-613	98-614	98-615	98-616	98-617	98-618	98-619	98-620			
quantité, g	5,19	4,98	5,37	5,04	5,08	5,37	5,12	5,06	5,07	5,06			
HCB	1,87	1,94	1,67	1,53	1,92	1,63	1,54	1,54	1,59	1,57	1,68	0,166	1,66

Tableau 3 Dioxines dans le sol A

CONGÉNÈRE	FET	98-589	98-590	98-591	98-592	98-593	98-594	98-595	98-596	98-597	98-598	Moyenne	s
		5,12 pg/g	4,95 pg/g	4,97 pg/g	5,10 pg/g	5,11 pg/g	5,04 pg/g	6,36 pg/g	5,02 pg/g	5,29 pg/g	5,17 pg/g	pg/g	pg/g
2378-TCDD	1	4,18	4,12	3,98	3,33	3,33	3,13	3,62	3,51	3,48	3,60	3,63	0,355
12378-P5CDD	0,5	8,32	8,36	8,25	7,41	7,48	6,90	7,17	6,97	7,33	7,35	7,56	0,553
123478-H6CDD	0,1	8,09	8,40	8,41	7,88	7,32	7,34	7,83	7,45	7,37	7,62	7,77	0,421
123678-H6CDD	0,1	4,30	4,65	3,82	4,20	4,19	3,25	4,03	3,47	3,67	3,95	3,95	0,414
123789-H6CDD	0,1	8,87	9,37	9,34	8,39	8,41	8,02	8,55	8,57	7,64	8,32	8,55	0,539
1234678-H7CDD	0,01	9,80	9,49	9,26	10,43	9,82	8,85	9,75	9,44	8,88	8,70	9,44	0,537
OCDD	0,001	25,00	24,93	25,31	25,65	22,66	21,39	22,01	27,57	22,04	21,16	23,77	2,185
2378-TCDF	0,1	4,41	4,48	4,31	4,86	4,70	3,69	4,50	4,06	4,20	4,06	4,33	0,341
12378-P5CDF	0,05	9,73	9,62	9,26	9,25	8,69	8,85	9,03	9,16	9,15	9,05	9,18	0,315
23478-P5CDF	0,5	6,56	6,71	6,52	6,55	6,38	6,07	6,16	5,94	5,97	6,03	6,29	0,285
123478-H6CDF	0,1	8,32	7,56	7,61	7,84	7,87	7,26	7,70	7,29	7,60	7,16	7,62	0,344
123678-H6CDF	0,1	8,01	7,64	7,61	7,88	7,48	7,46	7,42	7,05	7,86	7,74	7,61	0,279
234678-H6CDF	0,1	8,24	7,88	7,73	7,92	8,26	7,34	7,96	7,57	8,02	7,78	7,87	0,283
123789-H6CDF	0,1	7,15	7,11	6,92	7,61	6,97	7,14	7,01	7,61	6,73	7,00	7,13	0,283
1234678-H7CDF	0,01	8,55	8,28	8,37	8,55	8,06	7,22	8,27	8,21	8,05	8,59	8,22	0,399
1234789-H7CDF	0,01	7,19	6,87	7,16	6,71	6,54	6,63	6,89	6,77	6,88	7,27	6,89	0,248
OCDF	0,001	16,21	17,05	15,73	14,63	13,82	14,29	14,94	14,66	14,44	13,93	14,97	1,045
Somme des équivalents toxiques		**18,14**	**18,13**	**17,69**	**16,73**	**16,49**	**15,48**	**16,52**	**16,01**	**16,17**	**16,39**	**16,78**	**0,912**

Tableau 4 Dioxines dans le sol B

CONGÉNÈRE	FET	98-600	98-601	98-602	98-603	98-604	98-605	98-606	98-607	98-608	98-609	Moyenne	s
		4,98 pg/g	5,14 pg/g	5,43 pg/g	5,14 pg/g	5,00 pg/g	5,24 pg/g	5,05 pg/g	5,12 pg/g	4,96 pg/g	5,10 pg/g	pg/g	pg/g
2378-TCDD	1	4,14	3,85	4,01	3,57	3,48	3,59	3,68	3,75	3,43	3,80	3,73	0,228
12378-P5CDD	0,5	8,59	8,56	8,29	7,46	7,64	7,48	7,60	7,66	8,39	7,73	7,94	0,460
123478-H6CDD	0,1	8,47	8,64	8,73	7,92	8,04	7,44	8,20	8,20	7,62	8,20	8,15	0,412
123678-H6CDD	0,1	4,30	4,67	4,31	3,96	3,84	3,63	4,12	3,63	3,39	3,88	3,97	0,384
123789-H6CDD	0,1	8,67	8,83	8,66	8,12	8,20	7,82	8,36	8,40	8,10	7,69	8,28	0,372
1234678-H7CDD	0,01	10,24	11,28	10,68	10,95	9,76	9,62	10,10	9,77	9,44	9,57	10,14	0,637
OCDD	0,001	40,56	41,05	42,06	45,32	35,40	36,15	37,50	35,66	35,48	35,29	38,45	3,551
2378-TCDF	0,1	4,34	4,36	4,20	4,16	4,28	3,55	3,88	4,18	3,99	4,00	4,09	0,246
12378-P5CDF	0,05	9,84	9,77	9,98	9,28	9,44	9,01	9,19	9,14	8,91	8,75	9,33	0,417
23478-P5CDF	0,5	6,83	7,32	7,15	6,76	6,80	6,68	6,57	6,64	5,85	6,24	6,68	0,417
123478-H6CDF	0,1	8,23	8,95	8,21	8,23	8,32	8,05	8,00	8,13	7,74	7,88	8,18	0,325
123678-H6CDF	0,1	7,83	8,44	7,85	7,92	7,88	7,90	8,24	8,01	8,51	7,96	8,05	0,251
234678-H6CDF	0,1	8,23	8,95	8,55	8,70	8,48	8,44	8,40	8,32	8,23	8,20	8,45	0,236
123789-H6CDF	0,1	7,07	7,32	7,18	7,18	7,60	6,83	7,09	6,88	7,30	7,22	7,17	0,222
1234678-H7CDF	0,01	9,04	10,04	9,21	8,58	8,08	8,13	8,63	8,79	8,27	8,71	8,75	0,584
1234789-H7CDF	0,01	7,75	7,63	7,85	7,38	7,72	7,52	7,17	7,15	7,74	7,45	7,54	0,246
OCDF	0,001	16,83	17,86	17,64	15,30	15,24	14,89	15,56	15,31	15,48	14,94	15,91	1,111
SOMME DES ÉQUIVALENTS TOXIQUES		**18,38**	**18,64**	**18,34**	**17,09**	**17,14**	**16,79**	**17,17**	**17,24**	**16,78**	**17,03**	**17,46**	**0,731**

Tableau 5 Dioxines dans le sol C

CONGÉNÈRE	FET	98-611	98-612	98-613	98-614	98-615	98-616	98-617	98-618	98-619	98-620	Moyenne	s
		5,19 pg/g	4,98 pg/g	5,37 pg/g	5,04 pg/g	5,08 pg/g	5,37 pg/g	5,12 pg/g	5,06 pg/g	5,07 pg/g	5,06 pg/g	pg/g	pg/g
2378-TCDD	1	4,62	4,38	5,03	4,29	3,90	3,84	3,91	3,72	3,87	4,51	4,20	0,429
12378-P5CDD	0,5	8,94	8,96	9,16	8,73	8,50	7,93	8,52	7,98	7,77	8,54	8,50	0,473
123478-H6CDD	0,1	9,13	8,84	8,94	8,81	7,52	7,78	8,16	7,83	7,93	8,77	8,37	0,585
123678-H6CDD	0,1	4,62	4,50	4,43	4,44	3,98	3,76	4,34	4,23	4,18	4,15	4,26	0,260
123789-H6CDD	0,1	9,13	9,08	9,61	10,12	8,82	8,16	8,79	9,68	8,09	8,97	9,04	0,643
1234678-H7CDD	0,01	12,91	12,69	11,96	14,17	13,03	12,40	11,72	13,44	11,40	11,74	12,55	0,871
OCDD	0,001	44,28	48,27	46,70	54,48	40,83	42,38	41,76	41,94	39,21	41,46	44,13	4,555
2378-TCDF	0,1	5,05	4,70	4,62	5,28	4,29	4,17	4,57	4,90	4,46	4,35	4,64	0,351
12378-P5CDF	0,05	10,67	10,56	10,73	10,44	9,96	9,98	9,57	9,60	9,31	10,12	10,09	0,498
23478-P5CDF	0,5	7,63	7,67	7,23	7,58	6,89	6,93	6,76	7,08	6,31	5,85	6,99	0,588
123478-H6CDF	0,1	8,94	8,63	8,64	8,61	8,43	8,49	8,87	8,89	8,13	8,34	8,60	0,260
123678-H6CDF	0,1	8,25	8,23	8,27	8,37	7,76	8,45	8,28	8,81	7,81	8,30	8,25	0,301
234678-H6CDF	0,1	8,94	8,92	8,72	8,97	8,74	8,34	8,95	8,93	8,71	8,77	8,80	0,191
123789-H6CDF	0,1	8,29	7,91	7,78	7,82	8,27	7,71	7,73	7,51	8,01	7,43	7,85	0,283
1234678-H7CDF	0,01	9,52	8,80	9,16	10,44	9,72	9,57	9,77	10,20	8,68	9,60	9,55	0,554
1234789-H7CDF	0,01	7,44	7,79	7,97	7,90	8,27	7,71	7,03	7,71	7,30	7,27	7,64	0,375
OCDF	0,001	16,49	17,51	17,95	18,06	15,67	14,75	16,05	16.25	14,64	17,91	16,53	1,292
SOMME DES ÉQUIVALENTS TOXIQUES		**20,04**	**19,66**	**20,21**	**19,60**	**18,24**	**17,81**	**18,33**	**18,18**	**17,43**	**18,46**	**18,80**	**0,989**

Tableau 6 Sommaire de la récupération des substituts

	Congénères de $^{13}C_{12}$-PCDD/PCDF		$^{13}C_6$-HCB	
	%	*s*	%	*s*
Sol A	82,6	6,11	86,1	11,9
Sol B	83,0	8,20	103	8,4
Sol C	80,8	14,1	102	10,5

s = écart type

Tableau 7 Résumé des concentrations moyennes et des écarts types

Type d'échantillon	EqT pour les dioxines				HCB		
	Replicat n	Moyenne pg/g	*s* pg/g	CV %	Replicat n	Moyenne ng/g	*s* ng/g
Sol A	10	16,8	0,912	5,4	10	1,58	0,151
Sol B	10	17,5	0,731	4,2	10	1,55	0,251
Sol C	10	18,8	0,989	5,3	10	1,68	0,166
Écart type totalisé			0,877				0,189

s = écart type; CV = coefficient de variation;

$$\text{Ecart type totalisé} = \sqrt{\left(\sum(df_i \times S_i^2) / \sum df_i\right)}$$